

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-354986

(43)Date of publication of application : 25.12.2001

(51)Int.Cl.

C10M169/02
C10M105/54
C10M107/38
C10M117/02
C10M117/06
// C10N 10:02
C10N 10:04
C10N 10:06
C10N 10:16
C10N 20:02
C10N 30:00
C10N 30:06
C10N 40:02
C10N 40:04
C10N 40:14
C10N 40:34
C10N 50:10

(21)Application number : 2000-174737

(22)Date of filing : 12.06.2000

(71)Applicant : NOK KULUVER KK

(72)Inventor : SHIMURA AKIHIKO
NITTA TOSHIO
HASHIMOTO TATSUYA

(54) LUBRICATING GREASE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluorine grease which shows an excellent wear resistance, leak resistance, detergency, or the like, against the opponent material and satisfies the cost requirements.

SOLUTION: The lubricating grease composition is prepared by adding at least one selected from an aliphatic dicarboxylic acid metal salt, a monoamide monocarboxylic acid metal salt and a monoester carboxylic acid metal salt as a thickener to a perfluoropolyether base oil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JAPANESE

[JP,2001-354000A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM
MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] To perfluoro polyether base oil, it is the lubricating grease constituent of an aliphatic series dicarboxylic acid metal salt, a monoamide monocarboxylic acid metal salt, or a monoester carboxylic-acid metal salt which comes to add a kind at least as a thickener.

[Claim 2] The lubricating grease constituent according to claim 1 with which the perfluoro polyether which has the viscosity (40 degrees C) of about five to 1500 cSt was used.

[Claim 3] Furthermore, the lubricating grease constituent according to claim 1 with which powder-like a silica or a fluoro-resin was added.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a lubricating grease constituent. Furthermore, it is related with the comparatively cheap lubricating grease constituent which has improved the abrasion resistance and leakage-proof nature to partner material, detergency, etc. in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventional fluorine system grease consists of a small amount of additives, such as a rust-proofer, by making a perfluoro polyether into base oil, using polytetrafluoroethylene and a tetrafluoroethylene copolymer as a thickener. Since this fluorine system grease is excellent in the endurance in an elevated temperature, oxidation stability, chemical resistance, etc., it is enabling use under very severe conditions.

[0003] However, since base oil and a thickener were fluorine systems, concordance with the metal which is a charge of lubricant, resin, rubber, etc. was bad, and an oil film required for lubrication was not formed under conditions like the Takani pile, but this grease is [both] not only expensive, but might cause wear, generating of the noise by sliding, etc. Moreover, since these grease has the low oil and compatibility of a hydrocarbon system, it cannot be mixed with it, but depending on enclosure conditions, it might generate leakage and poor lubrication of grease from bearing or GIABOKKUSU. Therefore, when using fluorine system grease, the solvent etc. needed to remove carefully the rust-proofer beforehand applied to bearing etc.

[0004] Moreover, in order to wash the components or machines which used fluorine system grease since it excelled in solvent resistance, such as bearing, the chlorofluorocarbon system solvent of CFC-113, HCFC-141b, HCFC-225, and PFC-5060 grade needs to be used for fluorine system grease. However, it is said that these chlorofluorocarbon system solvents have influence on destruction and the global warming of an ozone layer, and there are also what cannot already be used, and a thing to which use will be restricted from now on.

[0005] In order to avoid such a problem, grease (JP,4-246498,A) using the vinylidene fluoride-hexafluoro isobutylene copolymer as a thickener, fluorine system grease (7-102274 official report) using hexagonal-lattice boron nitride as a thickener, etc. are proposed. However, these grease is less than the hydrocarbon system grease of the very former which [one] of a price, compatibility with a hydrocarbon oil, and the detergency by the solvent.

[0006] Furthermore, although it is enabled to propose using the fluorine-containing oil which has a molecule end functional group (1-272696 official report), to give high corrosion resistance to a surface of metal by this, and to expand the width of face of thickener selection greatly, abrasion resistance, detergency, etc. over a price and partner material cannot say also in this case that it is enough. Moreover, although it is cheaper than conventional fluorine system grease by adding a fluorine-containing oil in hydrocarbon system grease and what was moreover excellent also in respect of the abrasion resistance to partner material is proposed (7-268370 official report), it is unavoidable that the addition of a fluorine-containing oil is restricted and it is inferior to conventional fluorine system grease in respect of thermal resistance as that result from the point of compatibility in this case.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is excellent in the abrasion resistance and leakage-proof nature to partner material, detergency, etc., and is to offer the fluorine system grease which may be satisfied also in cost moreover.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The purpose of this this invention is attained by perfluoro polyether base oil as a thickener with the lubricating grease constituent of an aliphatic series dicarboxylic acid metal salt, a monoamide monocarboxylic acid metal salt, or a monoester carboxylic-acid metal salt which added a kind at least.

[0009]

[Embodiment of the Invention] As a perfluoro polyether used as base oil, what is expressed with general formula $RfO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_r$ is used, and the following is specifically used. In addition, Rf is perfluoro low-grade alkyl groups, such as a perfluoro methyl group and a perfluoro ethyl group.

(1) $RfO(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n$ — here, it has joined together at random by $m+n=3-200$ and $m:n=10-90:90-10$, and this is obtained by fluorinating completely the precursor generated by the photooxidation polymerization of tetrafluoroethylene.

(2) $RfO[CF(CF_3)CF_2O]_m(CF_2O)_n$ — here, it has joined together at random by $m+n=3-200$ and $m:n=10:90$, and this is obtained here by fluorinating completely the precursor generated by the photooxidation polymerization of a hexafluoro propene.

(3) $RfO[CF(CF_3)CF_2O]_l[CF_2CF_2O]_m(CF_2O)_n$ — here, it has joined together at random by $l+m+n=3-200$, $l:m=1-199:199-1$, and $(l+m):n=10-90:90-10$, and this is obtained by fluorinating completely the precursor generated by the photooxidation polymerization of tetrafluoroethylene and a hexafluoro propene.

(4) $RfO(CFXCF_2O)_m$ — the acid flora which has the end-CFXCOF radical which X is three CF or F atom, and this made

carry out the anionic polymerization of hexafluoropropylene oxide or the tetrafluoro ethylene oxide to the bottom of existence of a cesium fluoride catalyst, and was obtained 2 X three to 50 CF here — solid — it is obtained by processing a compound with fluorine gas.

(5) $F(CF_2CF_2CF_2O)_2 - 100CF_2CF_3$ — this carries out the anionic polymerization of the 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro oxetane to the bottom of existence of a cesium fluoride catalyst, and is obtained by processing obtained fluorine-containing polyether $(CH_2CF_2CF_2O)_n$ with fluorine gas at about 160–300 degrees C under UV irradiation.

[0010] these perfluoro polyether base oil is independent — it is — even if it mixes, it can use, but when using as a lubricating oil, it is desirable for the viscosity (40 degrees C) to be about ten to 1000 cSt preferably about five to 1500 cSt. The thing of about 5 or less cSts has much evaporation, and stops fulfilling the conditions of the evaporation (1.5% or less) specified with three sorts of grease for JIS anti-friction bearings which is the regulation of the grease for heatproofs. On the other hand, the pour point (JIS K-2283) becomes 10 degrees C or more, bearing does not need to rotate at the time of low-temperature starting, but it is necessary to heat the thing of about 1500 or more cSts to make it usable, and it comes to lack a use eligibility as common grease by the usual approach.

[0011] A kind is preferably added about one to 50% of the weight among a lubricating grease constituent by such perfluoro polyether base oil at about 3 – 35% of the weight of a rate as there are few aliphatic series dicarboxylic acid metal salts, monoamide monocarboxylic acid metal salts, or monoester carboxylic-acid metal salts as a thickener. The purpose of a request of this invention cannot be attained at an addition rate more than this or not more than this.

[0012] As an aliphatic series dicarboxylic acid metal salt, the metal salt of the dicarboxylic acid of the saturation of 6–20 or partial saturation is used for a carbon number. As a metal salt, it is independent, or a lithium, sodium, a potassium, calcium, barium, magnesium, copper, iron, cobalt, zinc, two or more sorts of aluminum, etc. are mixed, and are used.

[0013] As saturation dicarboxylic acid which forms this metal salt For example, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a methyl succinic acid, a glutaric acid, An adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, Nonamethylene dicarboxylic acid, deca methylene dicarboxylic acid, undecane dicarboxylic acid, Dodecane dicarboxylic acid, tridecane dicarboxylic acid, tetradecane dicarboxylic acid, Pentadecane dicarboxylic acid, hexadecane dicarboxylic acid, heptadecane dicarboxylic acid, OKUTA decane dicarboxylic acid etc. is mentioned. Preferably An adipic acid, a pimelic acid, A suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, nonamethylene dicarboxylic acid, Deca methylene dicarboxylic acid, undecane dicarboxylic acid, dodecane dicarboxylic acid, tridecane dicarboxylic acid, tetradecane dicarboxylic acid, pentadecane dicarboxylic acid, hexadecane dicarboxylic acid, heptadecane dicarboxylic acid, OKUTA decane dicarboxylic acid, etc. are used. Moreover, as partial saturation dicarboxylic acid, alkenyl succinic acids, such as a maleic acid, a fumaric acid, 2-methylenesuccinic acid, 2-succinic acid, and 2-methylene glutaric acid, etc. are used, for example. The dicarboxylic acid of these saturation or partial saturation is independent, or two or more sorts are mixed and it is used.

[0014] The dicarboxyl radical of the above-mentioned dicarboxylic acid is amidated and metal chlorinated, respectively, and, as for a monoamide monocarboxylic acid metal salt, the thing like the above-mentioned is used as a metal salt.

[0015] As an amine amidated, for example Moreover, a butylamine, an amyl amine, passing — a KISHIRU amine — passing — a PUCHIRU amine, an octyl amine, and a nonyl amine — A DESHIRU amine, a lauryl amine, Millis Chill Amin, palmitylamine, Aliphatic series primary amine, such as a stearyl amine and a behenyl amine, a dipropyl amine, Diisopropylamine, dibutyl amine, diamylamine, a dilauryl amine, A monomethyl lauryl amine, a distearyl amine, a monomethyl stearyl amine, Aliphatic series secondary amine, such as a dimyristyl amine and a dipalmityl amine, Aliphatic series partial saturation amines, such as allylamine, a diaryl amine, an oleyl amine, and a dioleoyl amine, Cyclo propylamine, a cyclo butylamine, a cyclopentyl amine, Alicyclic amines, such as cyclohexylamine, an aniline, methylaniline, Ethylaniline, benzylamine, dibenzylamine, a diphenylamine, Aromatic amines, such as alpha-naphthylamine, etc. are mentioned and it passes preferably. A KISHIRU amine, It passes. A PUCHIRU amine, an octyl amine, a nonyl amine, a DESHIRU amine, a lauryl amine, Millis Chill Amin, palmitylamine, a stearyl amine, a behenyl amine, dibutyl amine, diamylamine, a monomethyl lauryl amine, a monomethyl stearyl amine, an oleyl amine, etc. are used.

[0016] The dicarboxyl radical of said dicarboxylic acid is esterified and metal chlorinated, respectively, and, as for a monoester carboxylic-acid metal salt, the thing like the above-mentioned is used as a metal salt.

[0017] moreover, as alcohol esterified For example, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, Isopropyl alcohol, butyl alcohol, isobutyl alcohol, amyl alcohol — passing — KISHIRU alcohol — passing — PUCHIRU alcohol and octyl alcohol — Capryl lactam alcohol, nonyl alcohol, decyl alcohol, lauryl alcohol, Myristyl alcohol, palmityl alcohol, stearyl alcohol, Aliphatic series saturated alcohol, such as behenyl alcohol, allyl alcohol, Aliphatic series unsaturated alcohol, such as clo chill alcohol, propargyl alcohol, and oleyl alcohol, Alicyclic alcohol, such as cyclopentanol and a cyclohexanol, benzyl alcohol, Heterocycle type alcohol, such as aromatic alcohol, such as cinnamyl alcohol, and furfuryl alcohol, etc. is mentioned. being desirable — KISHIRU alcohol — passing — PUCHIRU alcohol and octyl alcohol — Capryl lactam alcohol, nonyl alcohol, decyl alcohol, lauryl alcohol, myristyl alcohol, palmityl alcohol, stearyl alcohol, behenyl alcohol, etc. are used.

[0018] About 3 – 35 % of the weight can be preferably added for powder-like a silica or a fluororesin about 50 or less % of the weight among a lubricating grease constituent, and the abrasion resistance to partner material can be made to improve much more by it further in the constituent which uses each above component as an indispensable component.

[0019] the humid silica made to generate from the silica rock of natural appearance as a silica — the natural silica manufactured by drying, grinding and classifying a cake, a silicon, or its hydride is oxidized with oxides, such as oxygen or water, or a water-soluble compound can be hydrolyzed or silicas currently generally used, such as a synthetic silica obtained by carrying out elevated-temperature hydrolysis of the silicon tetrachloride in an oxyhydrogen flame, can be used according to an application. Generally as for these silicas, about 50 micrometers or less of about 0.001–30-micrometer things are preferably used for the mean particle diameter.

[0020] As a fluororesin, the polytetrafluoroethylene and tetrafluoroethylene-hexafluoro propene copolymer conventionally used as lubricant, perfluoro alkylene resin, etc. are used. Polytetrafluoroethylene manufactures the polytetrafluoroethylene which made number average molecular weight Mn about 1000 to about 1 million by approaches, such as an emulsion polymerization of tetrafluoroethylene, a suspension polymerization, and solution polymerization, and what was processed by approaches, such as a pyrolysis, electron-beam-irradiation decomposition, and physical grinding, in it is used. Moreover,

copolymerization reaction of tetrafluoroethylene and a hexafluoro propene and low-molecular-weight-ized processing as well as the case of polytetrafluoroethylene are performed, and what made number average molecular weight about 1000 to about 600000 is used. In addition, control of molecular weight can be performed even if it uses a chain transfer agent for copolymerization reaction time. Generally the fluororesin of the shape of acquired powder has preferably about 500 micrometers or less of first [an average of] particle size of about 0.1-30 micrometers.

[0021] In a constituent, the additive added by conventional lubricant, such as the thickener of further others, an antioxidant, a rust-proofer, corrosion inhibitor, an extreme pressure agent, an oily agent, and other solid lubricants, can be added if needed.

[0022] As other thickeners, clay, graphite, a zinc oxide, a urea compound, polyethylene, polypropylene, a polyamide, soap, an organic pigment, etc. are mentioned, for example.

[0023] As an anti-oxidant, the anti-oxidant of amine systems, such as the anti-oxidant of phenol systems, such as 2, 6-JI tertiary butyl-4-methyl phenol, and 4,4'-methylenebis (the 3rd butylphenol of 2.6-JI), an alkyl diphenylamine (the carbon number of an alkyl group is the thing of 4-20), a triphenylamine, a phenyl-alpha-naphthylamine, phenothiazin, an alkylation phenyl-alpha-naphthylamine, FENI thiazin, and alkylation FENI thiazin, etc. is mentioned, for example.

[0024] As a rust-proofer, a fatty acid, fatty-acid soap, a fatty-acid amine, an alkyl sulfonate, oxidation paraffin, polyoxy alkyl ether, etc. are mentioned, for example, and benzotriazol, benzimidazole, thiadiazole, etc. are mentioned as corrosion inhibitor, for example.

[0025] As an extreme pressure agent, sulfur system compound metal salts, such as chlorine-based compounds, such as sulfur system compounds, such as the Lynn system compounds, such as phosphoric ester, phosphite, and a phosphoric ester amine salt, sulfides, and disulfide, chlorinated paraffin, and chlorinated diphenyl, dialkyl phosphorodithioate zinc, and dialkyl dithiocarbamic acid molybdenum, etc. are mentioned, for example.

[0026] As an oily agent, a fatty acid or its ester, higher alcohol, polyhydric alcohol or its ester, fatty amine, fatty acid monoglyceride, etc. are mentioned, for example. Moreover, as other solid lubricants, molybdenum disulfide, graphite, boron nitride, a nitriding silane, etc. are mentioned, for example.

[0027] Preparation of a constituent carries out specified quantity addition of the thickener beforehand compounded by (a) perfluoro polyether base oil and other required additives. To the reaction vessel in which the approach or (b) heating stirring kneaded by 3 rolls or the high-pressure homogenizer is possible Add perfluoro polyether base oil and aliphatic series dicarboxylic acid, and the heating dissolution is carried out. After carrying out specified quantity addition of the metal hydroxide (and an amine or alcohol), making a metal chlorination reaction (and an amidation reaction or an esterification reaction) carry out there and cooling, it is carried out by the approach of kneading by 3 rolls or the high-pressure homogenizer etc.

[0028]

[Effect of the Invention] As a thickener for grease, although the metal soap, urea compound, silica, clay, graphite, polytetrafluoroethylene, and tetrafluoroethylene-hexafluoro propene copolymer etc. was known from the former, it was thought that the thickener which can be practically used for fluorine system grease among these was restricted to a polytetrafluoroethylene or tetrafluoroethylene-hexafluoro propene copolymer.

[0029] However, this invention persons found out being mixed with perfluoro polyether base oil at a rate of arbitration here, without an aliphatic series dicarboxylic acid metal salt, a monoamide monocarboxylic acid metal salt, or a monoester monocarboxylic acid metal salt using the fluorine-containing oil and fluorochemical surfactant which have a molecule end functional group.

[0030] Without spoiling substantially the thermal resistance which conventional fluorine system grease has, the lubricating grease constituent which makes it possible to use an aliphatic series dicarboxylic acid metal salt, a monoamide monocarboxylic acid metal salt, or a monoester monocarboxylic acid metal salt as a thickener of perfluoro polyether base oil, and uses each of these components as an indispensable component by this new knowledge has improved the abrasion resistance to partner material, leak-tightness, detergency, etc., and has given profitableness there also in cost.

[0031] The lubricating grease constituent of this invention which has this description is applicable effective in the sliding sections, such as an elevated temperature, a high speed, anti-friction bearing used under severe conditions like the Takani pile, plain bearing, a gear, a bulb, a cock, oil seal, and electric contact.

[0032]

[Example] Next, this invention is explained about an example.

[0033] Examples 1-18, the example 1 of a comparison - 6 [base oil] A:RfO[CF₂CF₂O]_nRf, viscosity (40 degrees C) 100 cStB:RfO[CF(CF₃)CF₂O]_nRf, (CF₃) Viscosity (40 degrees C) 400 cStC:Rf[CF(CF₃)CF₂] m(CF₂O)_nRf, Viscosity (40 degrees C) 85 cStD:Rf(CF₂CF₂O)_nm(CF₂O)_nRf, Viscosity (40 degrees C) 160 cStE:Rf mRf (CF₂CF₂O), Viscosity 65cSt [thickener] A : (40 degrees C) Azelaic-acid dilithium B: Sebacic-acid disodium C: OKUTA decane dicarboxylic acid JIKARIUMUD: Dodecane dicarboxylic acid JIKARUSHIUMUE: adipic-acid calcium F: — azelaic-acid mono-stearyl amide sodium salt G:sebacic-acid mono-octyl amide potassium salt H — :nonamethylene dicarboxylic acid mono-hexyl ester lithium salt [additive] A:emulsion-polymerization method polytetrafluoroethylene (molecular weight about 100,000-200,000 —) Particle-size [first / an average of / of 0.2 micrometers] B:solution-polymerization method tetrafluoroethylene-hexafluoro propene copolymer C (molecular weight about 50,000-150,000, first [an average of] particle size of 0.2 micrometers): Natural silica (mean particle diameter of about 12 micrometers) [0034] The lubricating grease constituent was prepared for the above-mentioned base oil, the thickener, and the additive by combination and the approach of the above (a), and the following various test methods estimated the engine performance of this constituent.

A [abrasion resistance evaluation trial to partner material] shell walk testing machine is used, and it is test piece:SUJ2 (1/2 inch), 20 grades, the number of rotations : 20 times/[a second and], load:392.3N (40Kgf), Temperature : Perform an abrasion test under a room temperature and the conditions for [time amount:] 60 minutes, and 3.0g of grease is enclosed with bearing 6204ZZ (with a metal seal) which applied measurement [bearing grease leakage test] composition hydrocarbon system slushing oil for the diameter of an abrasion after a trial. In the bottom of a room temperature Conditions 1: Engine speed The 2750kg conditions 2 of 0.17s-1-radial roads: Engine speed The 2750kg conditions 3 of 2.87s-1-radial roads:

Engine speed The 490kg condition 4 of 50s-1-radial roads: Engine speed Under the photograph affair of 490kg of 166.67s-1-radial roads, bearing continuation rotation is carried out for 2 hours, and the amount of grease revealed after test termination is measured. The rate of grease leakage less than 1.0% O, Grease 3.0g is enclosed with evaluation [washing sex test (fats-and-oils part dissolution sex test)] bearing 6204ZZ (with no metal seal), using as x the case where ** and 5.0% are surpassed for 1.0 - 5.0%. After carrying out the dipping of the bearing which enclosed grease into the petroleum ether and cleaning it ultrasonically for 10 minutes, ** and those without change are evaluated using as x that in which grease remains in part measuring the grease weight degreased from bearing and using as O that by which grease was degreased completely. [0035] Each above test result is shown in the next tables 1 and 2 with the combination of the base oil, thickener, and additive which were used.

Table 1 Base oil A thickener An additive example (% of the weight) (% of the weight) (% of the weight) Example 1 A (80) A (20) - ** 2 A (70) B (30) - ** 3 A (90) C (10) - ** 4 A (95) D (5) - ** 5 B (80) A (20) - 6 B (65) B (35) - ** 7 B (65) E (35) - ** 8 B (80) F (20) - ** 9 A (40) C (30) - B (30) ** 10 C (65) G (35) - ** 11 D (80) A (20) - ** 12 A (45) E (10) - D (45) ** 13 E (85) B (15) - ** 14 D (40) H (15) - E (45) ** 15 B (80) A (15) A (5) ** 16 B (75) B (20) A (5) ** 17 B (70) E (25) B (5) ** 18 B (70) F (25) C (5) Example of a comparison 1A (70) - A (30) ** 2A(70)- B (30) ** 3 A (90) - C(10) **4 B (70) - A (30) ** 5B (70) - B(30) ** 6 C (85) - A (15) Table 2 The diameter of an abrasion A leakage test Washing An example (mm) Conditions 1 Conditions 2 Condition 3 conditions 4 Trial Example 1 0.7 00 O O O ** 20.8 00 00 O ** 3 1.0 00 O O O ** 4 0.9 O O O O O ** 5 0.9 O O O O O ** 6 1.0 O O O O O ** 7 1.0 00 00 O ** 8 0.9 O O O O O ** 9 0.8 O 00 00 ** 10 0.9 00 00 O ** 11 1.0 O O 00 O ** 12 0.6 O 00 00 **13 1.0 O O O O O ** 14 0.9 00 O 00 **15 0.9 ** O ** xO ** 16 1.0 O O ** x O ** 17 0.5 ** O O x O ** 18 0.6 O ** ** x O Example of a comparison 1 1.5 O x ** x x ** 22.4 x x ** x x** 3 2.1 x x x x x **4 1.8 O x ** x x ** 5 2.6 x** ** x x ** 62.0 x ** x xx

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-354986
(P2001-354986A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 1 0 M 169/02		C 1 0 M 169/02	4 H 1 0 4
105/54		105/54	
107/38		107/38	
117/02		117/02	
117/06		117/06	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-174737 (P2000-174737)

(22) 出願日 平成12年 6 月12日 (2000. 6. 12)

(71) 出願人 000102670
エヌ・オー・ケー・クリューパー株式会社
東京都港区芝大門 1 丁目12番15号

(72) 発明者 志村 明彦
茨城県北茨城市磯原町磯原字大石955-4
エヌ・オー・ケー・クリューパー株式会
社内

(72) 発明者 新田 敏夫
茨城県北茨城市磯原町磯原字大石955-4
エヌ・オー・ケー・クリューパー株式会
社内

(74) 代理人 100066005
弁理士 吉田 俊夫 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑グリース組成物

(57) 【要約】

【課題】 相手材に対する耐摩耗性、耐漏洩性、洗浄性などにすぐれ、しかもコスト的にも満足し得るフッ素系グリースを提供する。

【解決手段】 パーフルオロポリエーテル基油に、増稠剤として脂肪族ジカルボン酸金属塩、モノアミドモノカルボン酸金属塩またはモノエステルカルボン酸金属塩の少くとも一種を添加した潤滑グリース組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 パーフルオロポリエーテル基油に、増稠剤として脂肪族ジカルボン酸金属塩、モノアミドモノカルボン酸金属塩またはモノエステルカルボン酸金属塩の少くとも一種を添加してなる潤滑グリース組成物。

【請求項2】 約5~1500cStの粘度(40°C)を有するパーフルオロポリエーテルが用いられた請求項1記載の潤滑グリース組成物。

【請求項3】 さらに、粉末状のシリカまたはフッ素樹脂が添加された請求項1記載の潤滑グリース組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、潤滑グリース組成物に関する。更に詳しくは、相手材に対する耐摩耗性、耐漏洩性、洗浄性などを改善した比較的廉価な潤滑グリース組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のフッ素系グリースは、パーフルオロポリエーテルを基油として、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン共重合体を増稠剤として用い、その他防錆剤等の少量の添加剤で構成されている。かかるフッ素系グリースは、高温での耐久性、酸化安定性、耐薬品性などにすぐれているため、非常に苛酷な条件下での使用を可能としている。

【0003】しかしながら、このグリースは基油および増稠剤が共にフッ素系であるため高価であるばかりではなく、潤滑材料である金属、樹脂、ゴム等とのなじみが悪く、高荷重のような条件下では、潤滑に必要な油膜が形成されず、摩耗や摺動による騒音の発生などを招くことがあった。また、これらのグリースは、炭化水素系の油と相溶性が低いためそれと混合することができず、封入条件によっては、軸受やギヤボックスからグリースの漏れや潤滑不良を発生させることがあった。そのため、フッ素系グリースを使用する際には、軸受等に予め塗布されている防錆剤を溶剤などで入念に除去する必要がある。

【0004】また、フッ素系グリースは、耐溶剤性にすぐれているために、フッ素系グリースを使用した軸受等の部品もしくは機械を洗浄するためには、例えばCFC-113、HCFC-141b、HCFC-225、PFC-5060等のフロン系溶剤を使用する必要がある。しかるに、これらのフロン系溶剤は、オゾン層の破壊や地球温暖化に影響があるといわれており、既に使用できないものや今後使用が制限されるものもある。

【0005】こうした問題を避けるため、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロイソブチレン共重合体を増稠剤として用いたグリース(特開平4-246498号公報)や六方格子窒化ホウ素を増稠剤として用いたフッ素系グリース(同7-102274号公報)などが提案されている。しかしながら、これらのグリースは、価格、炭化水素油との相溶性、溶

剤による洗浄性のどれ一つをとっても、従来の炭化水素系グリースには及ばない。

【0006】さらに、分子末端官能基を有する含フッ素油を用いることが提案されており(同1-272696号公報)、これによって金属表面に高い耐腐食性を付与し、増稠剤選択の幅を大きく広げることが可能としているが、この場合にも価格、相手材に対する耐摩耗性、洗浄性などが十分とはいえない。また、炭化水素系グリースに含フッ素油を添加することにより、従来のフッ素系グリースよりも廉価で、しかも相手材に対する耐摩耗性の点でもすぐれたものが提案されているが(同7-268370号公報)、この場合には相溶性の点から含フッ素油の添加量が限られ、その結果として従来のフッ素系グリースよりも耐熱性の点で劣るのを避けられない。

【0007】

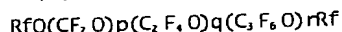
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、相手材に対する耐摩耗性、耐漏洩性、洗浄性などにすぐれ、しかもコスト的にも満足し得るフッ素系グリースを提供することにある。

【0008】

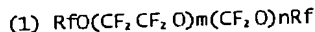
【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、パーフルオロポリエーテル基油に、増稠剤として脂肪族ジカルボン酸金属塩、モノアミドモノカルボン酸金属塩またはモノエステルカルボン酸金属塩の少くとも一種を添加した潤滑グリース組成物によって達成される。

【0009】

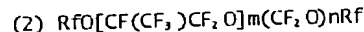
【発明の実施の形態】基油として用いられるパーフルオロポリエーテルとしては、一般式



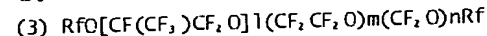
で表わされるものが用いられ、具体的には例えば次のようなものが用いられる。なお、Rfはパーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基等のパーフルオロ低級アルキル基である。



ここで、 $m+n=3\sim 200$ 、 $m:n=10:90\sim 10:90$ でランダムに結合しており、これはテトラフルオロエチレンの光酸化重合で生成した先驱体を完全にフッ素化することによって得られる。



ここで、 $m+n=3\sim 200$ 、 $m:n=10:90$ でランダムに結合しており、これはヘキサフルオロプロペンの光酸化重合で生成した先驱体を完全にフッ素化することにより得られる。



ここで、 $l+m+n=3\sim 200$ 、 $l:m:n=1:199:199\sim 1:(1+m):n=10:90:90\sim 10:90$ でランダムに結合しており、これはテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロペンの光酸化重合で生成した先驱体を完全にフッ素化することにより得られる。



ここで、Xは CF_3 基またはF原子であり、これはフッ化セシウム触媒の存在下にヘキサフルオロプロピレンオキサイドまたはテトラフルオロエチレンオキサイドをアニオン重合させ、得られた末端-CF₃COF基を有する酸フロライド化合物をフッ素ガスで処理することによって得られる。

(5) $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\sim_{100}\text{CF}_2\text{CF}_2$

これは、フッ化セシウム触媒の存在下に2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンをアニオン重合させ、得られた含フッ素ポリエーテル($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$)_nを紫外線照射下に約160 10
~300°Cでフッ素ガスで処理することによって得られる。

【0010】これらのパーフルオロポリエーテル基油は、単独であるいは混合しても用いることができるが、潤滑油として用いる場合には、その粘度(40°C)が約5~1500cSt、好ましくは約10~1000cStであることが望ましい。約5cSt以下のものは蒸発量が多く、耐熱用グリースの規則であるJIS転がり軸受用グリース3種で規定されている蒸発量(1.5%以下)という条件をみたさなくなる。一方、約1500cSt以上のものは、流動点(JIS K-2283)が10 20
°C以上となり、通常の方法では低温起動時にベアリングが回転せず、それを使用可能とするには加熱する必要がある、一般的なグリースとしては使用適格を欠くようになる。

【0011】このようなパーフルオロポリエーテル基油には、増稠剤として脂肪族ジカルボン酸金属塩、モノアミドモノカルボン酸金属塩またはモノエステルカルボン酸金属塩の少なくとも一種が、潤滑グリース組成物中約1~50重量%、好ましくは約3~35重量%の割合で添加される。これ以上もしくはこれ以下の添加割合では、本発明の所望の目的を達成することができない。 30

【0012】脂肪族ジカルボン酸金属塩としては、炭素数が6~20の飽和または不飽和のジカルボン酸の金属塩が用いられる。金属塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、銅、鉄、コバルト、亜鉛、アルミニウム等が単独であるいは2種以上混合して用いられる。

【0013】かかる金属塩を形成する飽和ジカルボン酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナメチレンジカルボン酸、デカメチレンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、トリデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ペンタデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ヘプタデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸等が挙げられ、好ましくはアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナメチレンジカルボン酸、デカメチレンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、トリデカンジカルボン酸、テトラ 50

デカンジカルボン酸、ペンタデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ヘプタデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸等が用いられる。また、不飽和ジカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、2-メチレンコハク酸、2-エチレンコハク酸、2-メチレンジタル酸等のアルケニルコハク酸などが用いられる。これらの飽和または不飽和のジカルボン酸は、単独であるいは2種以上混合して用いられる。

【0014】モノアミドモノカルボン酸金属塩は、上記ジカルボン酸のジカルボキシル基がそれぞれアミド化および金属塩化されたものであり、金属塩としては前述の如きものが用いられる。

【0015】また、アミド化されるアミンとしては、例えばブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、バルミチルアミン、ステアリルアミン、ペヘニルアミン等の脂肪族第1級アミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジラウリルアミン、モノメチルラウリルアミン、ジステアリルアミン、モノメチルステアリルアミン、ジミリスチルアミン、ジバルミチルアミン等の脂肪族第2級アミン、アリルアミン、ジアリルアミン、オレイルアミン、ジオレイルアミン等の脂肪族不飽和アミン、シクロブチルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂環式アミン、アニリン、メチルアニリン、エチルアニリン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、α-ナフチルアミン等の芳香族アミンなどが挙げられ、好ましくはヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、バルミチルアミン、ステアリルアミン、ペヘニルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、モノメチルラウリルアミン、モノメチルステアリルアミン、オレイルアミン等が用いられる。

【0016】モノエステルカルボン酸金属塩は、前記ジカルボン酸のジカルボキシル基がそれぞれエステル化および金属塩化されたものであり、金属塩としては前述の如きものが用いられる。

【0017】また、エステル化されるアルコールとしては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、バルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ペヘニルアルコール等の脂肪族飽和アルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、オレイルアルコール等の脂肪族不飽和アルコ 50

ル、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等の脂環式アルコール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール等の芳香族アルコール、フルフリルアルコール等の複素環式アルコールなどが挙げられ、好ましくはヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ペヘニルアルコール等が用いられる。

【0018】以上の各成分を必須成分とする組成物中には、さらに粉末状のシリカまたはフッ素樹脂を、潤滑グリース組成物中約50重量%以下、好ましくは約3~35重量%を添加することができ、それによって相手材に対する耐摩耗性を一段と改善させることができる。

【0019】シリカとしては、天然産出のけい石より生成させた湿潤シリカケーキを乾燥、粉碎、分級することにより製造された天然シリカ、けい素またはその水素化合物を酸素または水などの酸化剤で酸化するか、水溶性化合物を加水分解したり、四塩化けい素を酸素系炎中で高温加水分解して得られる合成シリカ等、一般に使用されているシリカを用途に応じて用いることができる。これらのシリカは、その平均粒径が約50 μ m以下、好ましくは約0.001~30 μ mのものが一般に用いられる。

【0020】フッ素樹脂としては、従来潤滑剤として用いられているポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体、パーフルオロアルキレン樹脂等が用いられる。ポリテトラフルオロエチレンは、テトラフルオロエチレンの乳化重合、けん濁重合、溶液重合などの方法によって数平均分子量 M_n を約1000~1000000程度としたポリテトラフルオロエチレンを製造し、それを熱分解、電子線照射分解、物理的粉碎などの方法によって処理されたものが用いられる。また、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとの共重合反応および低分子量化処理も、ポリテトラフルオロエチレンの場合と同様にして行われ、数平均分子量を約1000~600000程度としたものが用いられる。なお、分子量の制御は、共重合反応時に連鎖移動剤を用いても行うことができる。得られた粉末状のフッ素樹脂は、一般に約500 μ m以下、好ましくは約0.1~30 μ mの平均一次粒径を有する。

【0021】組成物中にはさらに、他の増稠剤、酸化防止剤、防錆剤、腐食防止剤、極圧剤、油性剤、他の固体潤滑剤等の従来潤滑剤に添加されている添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0022】他の増稠剤としては、例えば粘土、グラファイト、酸化亜鉛、尿素化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、石けん、有機顔料等が挙げられる。

【0023】酸化防止剤としては、例えば2,6-ジ第3ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ

第3ブチルフェノール)等のフェノール系の酸化防止剤、アルキルジフェニルアミン(アルキル基の炭素数が4~20のもの)、トリフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、フェノチアジン、アルキル化フェニル- α -ナフチルアミン、フェニチアジン、アルキル化フェニチアジン等のアミン系の酸化防止剤などが挙げられる。

【0024】防錆剤としては、例えば脂肪酸、脂肪酸石けん、脂肪酸アミン、アルキルスルホン酸塩、酸化パラフィン、ポリオキシアルキルエーテル等が挙げられ、また腐食防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、チアジアゾール等が挙げられる。

【0025】極圧剤としては、例えばリン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩等のリン系化合物、スルフィド類、ジスルフィド類等のイオウ系化合物、塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル等の塩素系化合物、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン等のイオウ系化合物金属塩などが挙げられる。

【0026】油性剤としては、例えば脂肪酸またはそのエステル、高級アルコール、多価アルコールまたはそのエステル、脂肪族アミン、脂肪酸モノグリセライド等が挙げられる。また、他の固体潤滑剤としては、例えば二硫化モリブデン、グラファイト、窒化ホウ素、窒化シラン等が挙げられる。

【0027】組成物の調製は、(a)パーフルオロポリエーテル基油に予め合成された増稠剤および他の必要な添加剤を所定量添加し、3本ロールまたは高圧ホモジナイザで混練する方法あるいは(b)加熱攪拌が可能な反応釜に、パーフルオロポリエーテル基油と脂肪族ジカルボン酸とを加えて加熱溶解させ、そこに金属水酸化物(およびアミンまたはアルコール)を所定量添加して金属塩化反応(およびアミド化反応またはエステル化反応)させ、冷却した後、3本ロールまたは高圧ホモジナイザで混練する方法などによって行われる。

【0028】

【発明の効果】グリース用増稠剤としては、金属石けん、尿素化合物、シリカ、粘土、グラファイト、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体等が従来から知られているが、これらの内フッ素系グリースに実用上使用し得る増稠剤は、ポリテトラフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体に限られると考えられていた。

【0029】しかるに、本発明者らは、脂肪族ジカルボン酸金属塩、モノアミドモノカルボン酸金属塩またはモノエステルモノカルボン酸金属塩が、分子末端官能基を有する含フッ素油やフッ素系界面活性剤を用いることなく、パーフルオロポリエーテル基油と任意の割合で混合されることをここに見出した。

【0030】かかる新たな知見により、脂肪族ジカルボ

ン酸金属塩、モノアミドモノカルボン酸金属塩またはモノエステルモノカルボン酸金属塩をパーフルオロポリエーテル基油の増稠剤として用いることを可能とし、これらの各成分を必須成分とする潤滑グリース組成物は、従来のフッ素系グリースの有する耐熱性を実質的に損うことなく、相手材に対する耐摩耗性、耐漏れ性、洗浄性などを改善することができ、またコスト的にもそこに有利性を与えている。

【0031】かかる特徴を有する本発明の潤滑グリース組成物は、高温、高速、高荷重のような苛酷な条件下で使用される転がり軸受、滑り軸受、ギヤ、バルブ、コック、オイルシール、電気接点等の摺動部に有効に適用することができる。

【0032】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0033】実施例1～18、比較例1～6

【基油】

A: $\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{Rf}$ 、粘度(40°C)100cSt

B: $\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{Rf}$ 、粘度(40°C)400cSt

C: $\text{Rf}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{Rf}$ 、粘度(40°C)85cSt

D: $\text{Rf}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{Rf}$ 、粘度(40°C)160cSt

E: $\text{Rf}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{Rf}$ 、粘度(40°C)65cSt

【増稠剤】

A: アゼライン酸ジリチウム

B: セバシン酸ジナトリウム

C: オクタデカンジカルボン酸ジカリウム

D: ドデカンジカルボン酸ジカルシウム

E: アジピン酸カルシウム

F: アゼライン酸モノステアリルアミドナトリウム塩

G: セバシン酸モノオクチルアミドナトリウム塩

H: ノナメチレンジカルボン酸モノヘキシルエステルリチウム塩

【添加剤】

A: 乳化重合法ポリテトラフルオロエチレン(分子量約10*

*～20万、平均一次粒径0.2μm)

B: 溶液重合法テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体(分子量約5～15万、平均一次粒径0.2μm)

C: 天然シリカ(平均粒子径約12μm)

【0034】上記基油、増稠剤および添加剤を組合せ、前記(a)の方法によって潤滑グリース組成物を調製し、この組成物の性能を以下の各種試験方法によって評価した。

10 [相手材に対する耐摩耗性評価試験] シェル四球試験機を用い、試験片: SUJ2(1/2インチ)、20等級、回転数: 20回/秒、荷重: 392.3N(40Kgf)、温度: 室温、時間: 60分間の条件下で摩耗試験を行ない、試験後の摩耗痕径を測定

[軸受グリース漏洩試験] 合成炭化水素系防錆油を塗布した軸受6204ZZ(金属製シール付き)にグリースを3.0g封入し、室温下において

条件1: 回転数 0.17s⁻¹-ラジアル荷重2750Kq

条件2: 回転数 2.87s⁻¹-ラジアル荷重2750Kq

20 条件3: 回転数 50s⁻¹-ラジアル荷重490Kq

条件4: 回転数 166.67s⁻¹-ラジアル荷重490Kq

の各条件下で軸受を2時間連続回転させ、試験終了後漏洩したグリース量を測定し、グリース漏洩率が1.0%未満を○、1.0～5.0%を△、5.0%をこえた場合を×として評価

[洗浄性試験(油脂分溶解性試験)] 軸受6204ZZ(金属製シールなし)にグリース3.0gを封入し、グリースを封入した軸受を石油エーテル中に浸せし、10分間超音波洗浄した後、軸受から脱脂したグリース重量を測定して、完全にグリースが脱脂されたものを○、一部グリースが残存しているものを△、変化なしを×として評価

30 【0035】以上の各試験結果は、用いられた基油、増稠剤および添加剤の組合せと共に、次の表1および2に示される。

表1

例	基油 (重量%)	増稠剤 (重量%)	添加剤 (重量%)
実施例1	A(80)	A(20)	—
" 2	A(70)	B(30)	—
" 3	A(90)	C(10)	—
" 4	A(95)	D(5)	—
" 5	B(80)	A(20)	—
" 6	B(65)	B(35)	—
" 7	B(65)	E(35)	—
" 8	B(80)	F(20)	—
" 9	A(40) B(30)	C(30)	—
" 10	C(65)	G(35)	—
" 11	D(80)	A(20)	—
" 12	A(45)	E(10)	—

		D(45)		
"	13	E(85)	B(15)	-
"	14	D(40)	H(15)	-
		E(45)		
"	15	B(80)	A(15)	A(5)
"	16	B(75)	B(20)	A(5)
"	17	B(70)	E(25)	B(5)
"	18	B(70)	F(25)	C(5)
比較例	1	A(70)	-	A(30)
"	2	A(70)	-	B(30)
"	3	A(90)	-	C(10)
"	4	B(70)	-	A(30)
"	5	B(70)	-	B(30)
"	6	C(85)	-	A(15)

表2

例	摩耗痕径 (mm)	漏洩試験				洗浄 試験
		条件1	条件2	条件3	条件4	
実施例1	0.7	○	○	○	○	○
" 2	0.8	○	○	○	○	○
" 3	1.0	○	○	○	○	○
" 4	0.9	○	○	○	○	○
" 5	0.9	○	○	○	○	○
" 6	1.0	○	○	○	○	○
" 7	1.0	○	○	○	○	○
" 8	0.9	○	○	○	○	○
" 9	0.8	○	○	○	○	○
" 10	0.9	○	○	○	○	○
" 11	1.0	○	○	○	○	○
" 12	0.6	○	○	○	○	○
" 13	1.0	○	○	○	○	○
" 14	0.9	○	○	○	○	○
" 15	0.9	△	○	△	×	○
" 16	1.0	○	○	△	×	○
" 17	0.5	△	○	○	×	○
" 18	0.6	○	△	△	×	○
比較例 1	1.5	○	×	△	×	×
" 2	2.4	×	×	△	×	×
" 3	2.1	×	×	×	×	×
" 4	1.8	○	×	△	×	×
" 5	2.6	×	△	△	×	×
" 6	2.0	×	△	×	×	×

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷// C10N 10:02
10:04

識別記号

F1

C10N 10:02
10:04

テーマコード(参考)

(7)

特開 2001-354986

10:06
10:16
20:02
30:00
30:06
40:02
40:04
40:14
40:34
50:10

10:06
10:16
20:02
30:00
30:06
40:02
40:04
40:14
40:34
50:10

Z

(72)発明者 橋本 達也
茨城県北茨城市磯原町磯原字大石955-4
エヌ・オー・ケー・クリューパー株式会
社内

F ターム(参考) 4H104 AA22C BB18B BB35B BD06A
8E11B CD02C CD04A EA02A
EA08C FA01 FA02 FA03
FA08 LA03 LA20 PA01 PA02
PA14 PA19 QA18